

2/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012654819

WPI Acc No: 1999-460924/199939

XRAM Acc No: C99-135534

Composition for dyeing keratinic fibers, especially human hair

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: COTTERET J; LANG G

Number of Countries: 085 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

<b>FR 2773472</b>	A1	19990716	FR 98249	A	19980113	199939 B
-------------------	----	----------	----------	---	----------	----------

WO 9936045	A1	19990722	WO 99FR38	A	19990112	199939
------------	----	----------	-----------	---	----------	--------

AU 9919741	A	19990802	AU 9919741	A	19990112	199954
------------	---	----------	------------	---	----------	--------

EP 1041957	A1	20001011	EP 99900519	A	19990112	200052
------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

			WO 99FR38	A	19990112	
--	--	--	-----------	---	----------	--

BR 9907141	A	20001031	BR 997141	A	19990112	200060
------------	---	----------	-----------	---	----------	--------

			WO 99FR38	A	19990112	
--	--	--	-----------	---	----------	--

AU 729268	B	20010201	AU 9919741	A	19990112	200112
-----------	---	----------	------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): FR 98249 A 19980113

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

FR 2773472	A1	25		A61K-007/13	
------------	----	----	--	-------------	--

WO 9936045	A1 F			A61K-007/13	
------------	------	--	--	-------------	--

Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU

CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC

LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK

SL

TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR

IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW

AU 9919741	A			A61K-007/13	Based on patent WO 9936045
------------	---	--	--	-------------	----------------------------

EP 1041957	A1 F			A61K-007/13	Based on patent WO 9936045
------------	------	--	--	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI

LU MC NL PT SE

BR 9907141	A			A61K-007/13	Based on patent WO 9936045
------------	---	--	--	-------------	----------------------------

AU 729268	B			A61K-007/13	Previous Publ. patent AU 9919741
-----------	---	--	--	-------------	----------------------------------

Based on patent WO 9936045

Abstract (Basic): FR 2773472 A1

NOVELTY - Ready-to-use composition for dyeing keratinic fibers contains at least one laccase enzyme, at least one polymer thickener and at least one oxidation dye.



DETAILED DESCRIPTION - The composition contains at least one polymer thickener selected from:

- (i) amphiphilic nonionic polymers comprising at least one fatty chain and at least one hydrophilic motif;
- (ii) amphiphilic anionic polymers comprising at least one fatty chain and at least one hydrophilic motif;
- (iii) crosslinked acrylic acid homopolymers;
- (iv) partially or totally neutralized crosslinked 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) homopolymers or AMPS/acrylamide copolymers;
- (v) ammonium acrylate homopolymers and ammonium acrylate/acrylamide copolymers;
- (vi) homopolymers of dimethylaminoethyl methacrylate methochloride and its copolymers with acrylamide;
- (vii) nonionic guar gums;
- (viii) microbial polysaccharide gums such as scleroglucan and xanthan gums;
- (ix) vegetable gums such as gum arabic, ghatti, karaya and tragacanth;
- (x) hydroxypropyl or cerboxymethyl celluloses;
- (xi) pectins; and
- (xii) alginates.

USE - Especially for dyeing human hair, preferably by mixing a composition containing the oxidation dye(s) with a composition containing the laccase, where one of the compositions contains the polymer thickener, and applying the mixture to the hair.

ADVANTAGE - Uniform shades with strong colors, good fastness and low selectivity can be produced without significant damage to the hair.

pp; 25 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - BIOTECHNOLOGY - Preferred Component: The laccase

is a plant, animal, microbial or recombinant laccase, especially derived from Anacardiaceae, Podocarpaceae, Rosmarinus officinalis, Solanum tuberosum, Iris sp., Coffea sp., Daucus carota, Vinca minor, Persea americana, Catharanthus roseus, Musa sp., Malus pumila, Ginkgo biloba, Monotropa hypopithys, Pyricularia oryzae, Polyporus versicolor, Rhizoctonia praticola, Rhus vernicifera, Scytalidium, Polyporus pinsitus, Myceliophthora thermophila or Rhizoctonia solani. The laccase is present in an amount of 0.5-200 U/100g.

POLYMERS - Preferred Compounds: The polymers of type (i) are modified celluloses, modified hydroxypropyl guar, polyether urethanes, vinylpyrrolidone copolymers or (meth)acrylate copolymers. The polymers of type (ii) are copolymers of (meth)acrylic acid, lower alkyl (meth)acrylates and a fatty alkyl polyethylene glycol allyl ethers, or copolymers of (meth)acrylic acid and 12-22C alkyl (meth)acrylates. The



nonionic guar gum is modified with 1-6C hydroxyalkyl groups.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Compounds: The oxidation dyes are developers selected from o- or p-phenylenediamines, alkylene-bis-phenylenediamines, o- or p-aminophenols and heterocyclic developers, present in amounts of 0.0005-12 wt.%, and/or couplers selected from m-phenylenediamines, m-aminophenols, m-diphenols and heterocyclic couplers, present in amounts of 0.0001-10 wt.%. The composition includes an aqueous or aqueous-organic vehicle and has a pH of 4-11, preferably 6-9. The composition can contain conventional cosmetic ingredients.

Title Terms: COMPOSITION; DYE; KERATINOUS; HUMAN; HAIR

Derwent Class: A14; A96; D16; D21; E19; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-V04A; D08-B06; E06-H; E07-H03; E07-H04; E10-B01A4; E10-B03A; E26-A03; E26-C

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* G013 G100 H1 H101 H142 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M781 M782

M904 M905 M910 Q130 Q140 Q252 Q317 R00793-K R00793-M R00793-U

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* G013 G100 H1 H101 H142 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M781 M782

M904 M905 M910 Q130 Q140 Q252 Q317 W003 W030 R00793-K R00793-M R00793-U

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; G3725 G3714 P0599 D01 F70; S9999 S1070-R

\*002\* 018; ND00; B9999 B3532 B3372; B9999 B4262 B4240

\*003\* 018; G2164 G2153 D01 D19 D18 D31 D50 D76 D86 F08 F07 F31 F30 D11 D10 F10 D32 F32; R00624 G1763 G1672 G1649 D01 D19 D18 D31 D50 D76 D86 F09 F07; R00793 G1763 G1672 G1649 D01 D19 D18 D31 D50 D76 D86 F09 F07; A999 A099 A077; A999 A771

\*004\* 018; A999 A748

<02>

\*001\* 018; G3634-R D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D76 F24 F34 H0293 P0599 G3623; K9325; M9999 M2391; A999 A748; A999 A782

\*002\* 018; R03104 P0599 D01 G3623; K9325; M9999 M2391; M9999 M2200; A999 A748; A999 A782

\*003\* 018; K9325; P1058-R P1592 P0964 H0260 F34 F77 H0044 H0011 D01; A999 A748; A999 A782

\*004\* 018; G0635 G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D75 D86 F71; H0011-R; K9325; A999 A748; A999 A782

\*005\* 018; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53; K9325; H0011-R; A999 A748; A999 A782; P0088

\*006\* 018; Q9999 Q9347; K9745-R



<03>

\*001\* 018; G0271-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F36 F35; G0260-R  
G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50  
D73 D82 F47; K9632 K9621; P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82 F34  
; P0055; H0000; M9999 M2153-R; M9999 M2200; M9999 M2813; H0011-R;  
A999 A748; A999 A782; P0088

\*002\* 018; G0271-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F36 F35; G0260-R  
G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53; A999 A748; A999 A782; H0022 H0011;  
H0011-R; H0033 H0011; K9632 K9621; P0088

\*003\* 018; Q9999 Q9347; K9745-R

<04>

\*001\* 018; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58  
D60

D83 F36 F35; H0000; M9999 M2073; A999 A748; A999 A782; P0088 ;  
P0099

\*002\* 018; R03538 G0453 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D60  
D87 F62 F70 F93; A999 A748; A999 A782; H0000; P0088

\*003\* 018; R03538 G0453 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D60  
D87 F62 F70 F93; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53  
D58 D83 F70 F93; A999 A748; A999 A782; H0011-R; P0088

\*004\* 018; G0419 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63  
F41 F89 D11 D61-R D89 F16; A999 A748; A999 A782; H0000; P0088

\*005\* 018; G0419 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63  
F41 F89 D11 D61-R D89 F16; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26  
D51 D53 D58 D83 F70 F93; A999 A748; A999 A782; H0011-R; P0088

\*006\* 018; R03104 P0599 D01 G3623; K9325; M9999 M2200; A999 A748; A999  
A782

\*007\* 018; G3623-R P0599 D01; R16377 D01 P0599 G3623; S9999 S1376; A999  
A748; A999 A782

\*008\* 018; G3703 G3623 P0599 D01; R24037 G3623 D01 D61 F35 P0599; A999  
A748; A999 A782

\*009\* 018; R01835 G3678 G3634 D01 D03 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D60 D76  
D92 F24 F34 F38 F35 H0293 P0599 G3623; R03005 G3678 G3634 D01 D03  
D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D93 F24 F29 F26 F34 H0293 P0599  
G3623; A999 A748; A999 A782

\*010\* 018; R17032 G3623 P0599 D01; A999 A748; A999 A782

\*011\* 018; R07226-R G3623 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D61 D76 D86 F24 F28 F26  
F34 F36 F35 H0293 P0599; A999 A748; A999 A782

\*012\* 018; G0293 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D61  
D83 F36 F35 F16; A999 A748; A999 A782; H0000; P0088

\*013\* 018; G0293 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D61  
D83 F36 F35 F16; R00444 G0453 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53  
D58 D83 F70 F93; A999 A748; A999 A782; H0011-R; P0088

\*014\* 018; Q9999 Q9347; K9745-R

Ring Index Numbers: ; 01183; 01183; 01183; 01183

Derwent Registry Numbers: 0793-U; 0850-U; 0851-U





Specific Compound Numbers: R00793-K; R00793-M; R00793-U; R20655-K; R20655-M  
; R20655-U; R18158-K; R18158-M; R18158-U; RA038B-K; RA038B-M; RA038B-U;  
RA01H5-K; RA01H5-M; RA01H5-U; R15427-K; R15427-M; R15427-U; RA01GS-K;  
RA01GS-M; RA01GS-U; RA0162-K; RA0162-M; RA0162-U; RA0IM0-K; RA0IM0-M;  
RA0IM0-U; R15426-K; R15426-M; R15426-U; R00851-K; R00851-M; R00851-U;  
RA01FW-K; RA01FW-M; RA01FW-U; R00850-K; R00850-M; R00850-U; RA0H47-K;  
RA0H47-M; RA0H47-U; RA0ID2-K; RA0ID2-M; RA0ID2-U

Generic Compound Numbers: 0005-52602-K; 0005-52602-M; 0005-52602-U;  
0005-52603-K; 0005-52603-M; 0005-52603-U; 0005-52604-K; 0005-52604-M;  
0005-52604-U; 0005-52605-K; 0005-52605-M; 0005-52605-U; 0005-52601-K;  
0005-52601-M; 0005-52601-U

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 134636-0-0-0-CL, USE 189845-0-0-0-CL 5630-0-0-0-CL  
189845-0-0-0-USE 5630-0-0-0-USE 204536-0-0-0-CL, USE  
202192-0-0-0-CL, USE 188859-0-0-0-CL, USE 202179-0-0-0-CL, USE  
201769-0-0-0-CL, USE 224988-0-0-0-CL, USE 133220-0-0-0-CL, USE  
803-0-0-0-CL, USE 202144-0-0-0-CL, USE 5914-0-0-0-CL, USE  
222956-0-0-0-CL, USE 224607-0-0-0-CL, USE 0005-52602-CL, USE  
0005-52603-CL, USE 0005-52604-CL, USE 0005-52605-CL, USE  
0005-52601-CL, USE

?

1

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 773 472

②① N d'enregistrement national : 98 00249

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/13

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.01.98.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 16.07.99 Bulletin 99/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Societe anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LANG GERARD et COTTERET JEAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION TICTORIALE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN  
OEUVRE.

⑤⑦ La présente demande concerne une composition cos-  
métique destinée à la coloration par oxydation des fibres ké-  
ratiniques comprenant dans un support approprié pour la  
teinture des fibres kératiniques:

(a) au moins une enzyme de type laccase,  
(b) au moins un polymère épaississant choisi dans le  
groupe constitué par:

(i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant  
au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophi-  
le,

(ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au  
moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne  
grasse,

(iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés;

(iv) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-  
2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés  
d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés

(v) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les  
copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide;

(vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthac-  
rylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copoly-  
mères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par  
le chlorure de méthyle et d'acrylamide;

(vii) les gommes de guar non-ioniques,  
(viii) les gommes de biopolysaccharides d'origine micro-  
bienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xan-  
thane;

(ix) les gommes issues d'exudats végétaux telles que  
les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya et  
Tragacanth;

(x) les hydroxypropyl ou carboxyméthyl celluloses;

(xi) les pectines;

(xii) les alginates;

(c) au moins un colorant d'oxydation;  
ainsi que les procédés de teinture mettant en oeuvre  
cette composition.

FR 2 773 472 - A1



## COMPOSITION TINCTORIALE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN OEUVRE

- 5 La présente invention a trait à une composition de teinture par oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une enzyme de type laccase, au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère épaississant ainsi que ses utilisations pour la teinture des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de coloration d'oxydation, ou bases
- 15 d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.
- 20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.
- 25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.
- 30 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).
- 35 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.
- 40 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.
- 45 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3251742,

les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions comprenant au moins un colorant d'oxydation en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (« unisson »), sur le plan de la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

La présente invention a pour but de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus.

La Demanderesse a découvert de façon surprenante de nouvelles compositions contenant au moins comme système oxydant une enzyme du type laccase et au moins un polymère épaississant particulier que l'on définira plus en détail ci-dessous, pouvant constituées en présence de colorants d'oxydation, des formulations de teinture prêtes à l'emploi conduisant à des colorations plus homogènes, plus puissantes et plus chromatiques sans engendrer de dégradation significative, ni de décoloration des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, destinée à la coloration par oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques :

(a) au moins une enzyme du type laccase ;

(b) au moins un polymère épaississant choisi dans le groupe constitué par :

- (i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;
- (ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;
- (iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (iv) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;
- (v) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
- (vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- (vii) les gommes de guar non-ioniques ;

(viii) les gommés de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommés de sclérogucane ou de xanthane;

(ix) les gommés issues d'exudats végétaux telles que les gommés arabiques, gommés Ghatti, gommés Karaya et Tragacanthé;

5 (x) les hydroxypropyl ou carboxyméthyl celluloses;

(xi) les pectines;

(xii) les alginates;

(c) au moins un colorant d'oxydation.

10

La ou les laccases utilisées dans les compositions oxydantes conformes à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine microbienne ou obtenue par biotechnologie.

15

Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles qu'indiquées dans la demande FR-A-2 694 018 comme celles que l'on retrouve dans les extraits des Anacardiacees ou des Podocarpacees, de Rosmarinus off.,  
20 de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, Persea americana, Catharethus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepin).

25

Parmi les laccases d'origine microbienne ou obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases d'origine fongique comme celles issues de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola et de Rhus vernicifera indiquées dans les demandes FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; celles décrites dans les demande de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le contenu fait  
30 partie intégrante de la présente description comme par exemple celles du type Scytalidium laccase, Polyporus pinsitus laccase, Myceliophthora thermophila laccase, Rhizoctonia solani laccase, Pyricularia Orizae laccase ou leurs variantes.

35

On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine microbienne ou celles obtenues par biotechnologie.

40

L'activité enzymatique des laccases de l'invention peut être définie à partir de l'oxydation de syringaldazine en condition aérobie comme indiquée dans la demande WO9737633. L'unité Lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1mmole de syringaldazine par minute à pH5,5 à 30°C. L'unité u correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance à 530 nm de 0,001 par minute en utilisant le syringaldazine comme substrat, à 30°C et à pH6,5.

45

Les quantités de laccase utilisées dans les compositions de l'invention variera en fonction de la nature de la laccase choisie et de l'application cosmétique ou

dermatologique envisagée. De façon préférentielle, elles varieront de préférence de 0,5 à 200 Lacu. (soit 10000 à  $4 \cdot 10^6$  unités u) pour 100g de composition.

5 Les polymères épaississants de l'invention sont choisis dans le groupe constitué par :

- (i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;
- 10 (ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;
- (iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;
- (iv) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;
- 15 (v) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;
- (vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;
- 20 (vii) les gommes de guar non-ioniques ;

Les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile, utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi :

- 25 (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;  
on peut citer à titre d'exemple :
  - les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou
  - 30 leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C<sub>16</sub>) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,
  - celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol,
  - 35 tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

- (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C<sub>22</sub>)
- 40 vendu par la société LAMBERTI, les produits MIRACARE XC95-3 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1 (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) vendus par la société RHONE POULENC.

- (3) les uréthanes polyéthers comportant au moins une chaîne grasse telle que des groupes alkyle ou alcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, comme les produits DAPRAL T 210 et
- 45 DAPRAL T 212 vendus par la société AKZO.

(4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

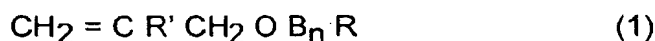
on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.
- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

(6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

Les polymères amphiphiles anioniques peuvent être choisis parmi ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyl à chaîne grasse, utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges, et dont le motif éther d'allyl à chaîne grasse correspond au monomère de formule (1) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyl, aryl, alkylaryl, cycloalkyl, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone.

Un motif de formule (I) plus particulièrement préféré selon la présente invention est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C<sub>18</sub>).

Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0216479 B2.

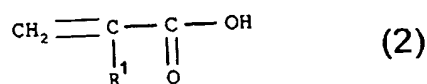
Parmi ces polymères amphiphiles anioniques, on préfère particulièrement selon l'invention, les polymères formés à partir de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyls inférieurs, de 2 à 50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant qui est un monomère insaturé polyéthylénique copolymérisable bien connu, comme le phtalate de diallyl, le



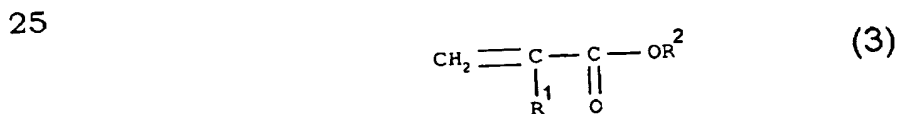
(méth)acrylate d'allyl, le divinylbenzène, le diméthacrylate de (poly)éthylèneglycol, et le méthylène-bis-acrylamide.

5 Parmi ces derniers, on préfère tout particulièrement les terpolymères réticulés d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle, de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10), notamment ceux vendus par la société ALLIED COLLOIDS sous les dénominations SALCARE SC 80 et SALCARE SC90 qui sont des émulsions aqueuses à 30% d'un terpolymère réticulé d'acide méthacrylique, d'acrylate d'éthyle et de steareth-10-allyl éther (40/50/10).

10 Les polymères amphiphiles anioniques peuvent être également choisis parmi ceux comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé, utilisés selon l'invention, sont  
15 choisis de préférence parmi ceux dont le motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique correspond au monomère de formule (2) suivante



20 formule dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique et dont le motif hydrophobe de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé correspond au monomère de formule (3) suivante :



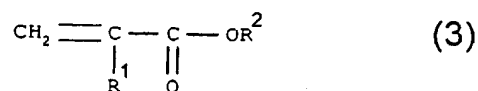
25 formule dans laquelle, R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates) et de préférence H (motifs acrylates) ou CH<sub>3</sub> (motifs méthacrylates), R<sup>2</sup> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et de  
30 préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

35 Des esters d'alkyls (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acides carboxyliques insaturés conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

40 Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont par exemple décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Les polymères amphiphiles anioniques utilisables dans le cadre de la présente invention peuvent désigner plus particulièrement des polymères formés à partir d'un mélange de monomères comprenant :

(i) essentiellement de l'acide acrylique, un ester de formule (3) suivante :



dans laquelle R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et un agent réticulant, tels que par exemple ceux constitués de 95 à 60% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 4 à 40% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0 à 6% en poids de monomère polymérisable réticulant, ou 98 à 96% en poids d'acide acrylique (motif hydrophile), 1 à 4% en poids d'acrylate d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> (motif hydrophobe), et 0,1 à 0,6% en poids de monomère polymérisable réticulant, (ii) essentiellement de l'acide acrylique et du méthacrylate de lauryle tel que celui formé à partir de 66% en poids d'acide acrylique et 34% en poids de méthacrylate de lauryle.

Ledit réticulant est un monomère contenant un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  avec au moins un autre groupement polymérisable dont les liaisons insaturées sont non conjuguées l'une par rapport à l'autre. On peut notamment citer les polyallyléthers tels que notamment le polyallylsucrose et le polyallylpentaérythritol.

Parmi lesdits polymères ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1, et le produit vendu par la société S.E.P.C. sous la dénomination COATEX SX.

Parmi les homopolymères d'acide acrylique réticulés, on peut citer ceux réticulés par un éther allylique d'alcool de la série du sucre, comme par exemple les produits vendus sous les noms CARBOPOLS 980, 981, 954, 2984 et 5984 par la société GOODRICH ou les produits vendus sous les noms SYNTHALEN M et SYNTHALEN K par la société 3 VSA ;

Parmi les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique, on peut citer ceux décrits dans la demande EP-A-0815828 (faisant partie intégrante du contenu de la description). Parmi les copolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés (par une base telle que la soude, de la potasse ou une amine) on peut citer en particulier le produit décrit dans l'exemple 1 du document EP-A-503 853 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

5 Parmi les homopolymères d'acrylate d'ammonium, on peut citer le produit vendu sous le nom MICROSAP PAS 5193 par la société HOECHST. Parmi les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide, on peut citer le produit vendu sous le nom BOZEPOL C NOUVEAU ou le produit PAS 5193 vendus par la société HOECHST (ils sont décrits et préparés dans les documents FR 2 416 723, USP2798053 et USP 2 923 692) ;

10 Parmi les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, on peut citer les produits vendus sous les noms SALCARE 95 et SALCARE 96 par la société ALLIED COLLOIDS. Parmi les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide, on peut citer le produit SALCARE SC92 vendu par ALLIED COLLOIDS ou le produit PAS 5194 vendu par HOECHST (ils sont décrits et préparés dans le document EP-A-395.282).

15 Les gommages de guar non ioniques non modifiées sont par exemple les produits vendus sous la dénomination VIDO GUM GH 175 par la société UNIPLECTINE et sous la dénomination JAGUAR C par la société MEYHALL.

20 Les gommages de guar non-ioniques utilisables selon l'invention sont de préférence modifiées par des groupements hydroxyalkyle en C1-C 6.

25 Parmi les groupements hydroxyalkyle, on peut mentionner à titre d'exemple, les groupements hydroxyméthyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle.

Ces gommages de guar sont bien connues de l'état de la technique et peuvent par exemple être préparées en faisant réagir des oxydes d'alcènes correspondants, tels que par exemple des oxydes de propylène, avec la gomme de guar de façon à obtenir une gomme de guar modifiée par des groupements hydroxypropyle.

30 Le taux d'hydroxyalkylation, qui correspond au nombre de molécules d'oxyde d'alkylène consommées par le nombre de fonctions hydroxyle libres présentes sur la gomme de guar, varie de préférence de 0,4 à 1,2 et.

35 De telles gommages de guar non-ioniques éventuellement modifiées par des groupements hydroxyalkyle sont par exemple vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 et JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 et JAGUAR HP 105 par la société RHONE POULENC (MEYHALL) ou sous la dénomination GALACTASOL 4H4FD2 par la société AQUALON.

40 Les gommages de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommages de scléroglycane ou de xanthane, les gommages issues d'exudats végétaux telles que les gommages arabiques, gommages Ghatti, gommages Karaya et Tragacanthé, les hydroxypropyl ou carboxyméthyl celluloses, les pectines et les alginates sont bien connues de l'homme de l'art et décrites notamment dans l'ouvrage de Robert L. DAVIDSON intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

45

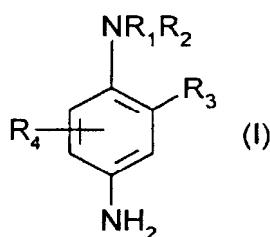
Les polymères épaississants particuliers de l'invention, sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture appliquée sur les fibres. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids

5

La nature de la ou des colorants d'oxydation utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique. Ils sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

- 10 Les bases d'oxydation peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

- 15 Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 20 - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- 25 - R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substitué par un groupement azoté ;
- R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acétylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mésylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou carbamoylaminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- 30 - R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 35 Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

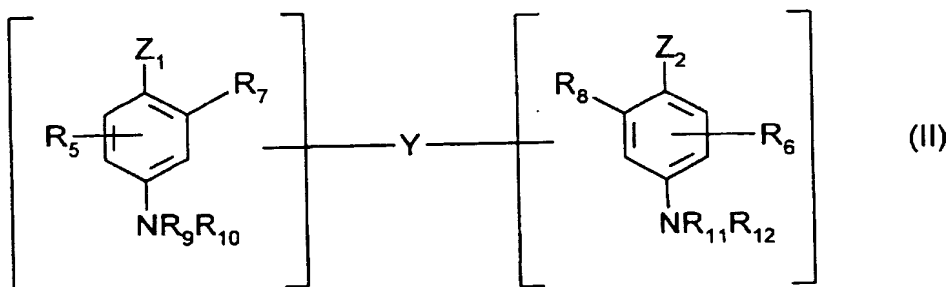
- 40 Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine,

la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- $\text{Z}_1$  et  $\text{Z}_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $-\text{NH}_2$  pouvant être substitué par un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels

que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un bras de liaison Y ;
- R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

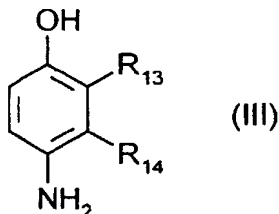
étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- R<sub>14</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyanoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{13}$  ou  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène.

5 Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

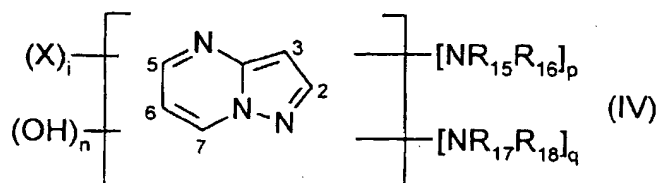
20 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

35 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino

pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β-hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :



10

dans laquelle :

- 15 - R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> et R<sub>18</sub>, identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyl), un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical di-[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl] amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl- ou di-[hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl]-amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

20

- les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical di-[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl] amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl ou di-[hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl]amino alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical amino, un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl- ou di-[(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;

25

30 - i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;

- p vaut 0 ou 1 ;

- q vaut 0 ou 1 ;

- n vaut 0 ou 1 ;

35 sous réserve que :

- la somme p + q est différente de 0 ;

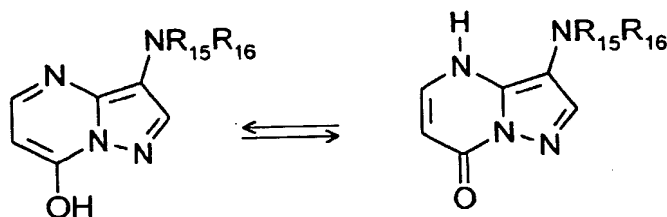
- lorsque p + q est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes NR<sub>15</sub>R<sub>16</sub> et NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub> occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

40 - lorsque p + q est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR<sub>15</sub>R<sub>16</sub> (ou NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α



d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :



5

Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus on peut notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - 10 - la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
  - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
  - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
  - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
  - 15 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
  - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
  - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
  - le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
  - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - 20 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
  - la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

- 25 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- 30 - R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- 35 - US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

40

- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.

- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

5 La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

10 Le ou les coupleurs pouvant être utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des méta-phénylènediamines, des méta-aminophénols, des métadiphénols, des coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphтол, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

30 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

35 La composition tinctoriale de l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques.

40 La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention  
5 ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels,  
10 éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, le ou les colorants d'oxydation et la ou les laccases sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée  
15 du ou des colorants d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie  
20 précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au  
25 shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et  
30 40 minutes.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini précédemment et, d'autre part, une  
35 composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase et au moins au moins un polymère épaississant tel que défini précédemment, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

40 Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le polymère épaississant peut être incorporé dans la composition (A).

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont  
45 un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de

délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

5 Le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi des fibres kératiniques conformes à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, les produits analogues et leurs mélanges.

10 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

15 Le pH des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi des fibres kératiniques conformes à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase ne soit pas altérée. Il varie généralement de 4 à 11 environ, et plus préférentiellement de 6 à 9 environ.

20 Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

Dans ce qui suit ou ce qui précède, sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés en poids.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

### **EXEMPLE 1 :**

### **Composition de teinture**

30 On a préparé la composition tinctoriale prête à l'emploi suivante (teneurs en grammes) :

35	- Laccase issue de la <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités / mg, commercialisée par la société SIGMA - Alkyl (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC	1,8 g
	- Paraphénylènediamine	8,0 g
	- Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol	0,254 g
40	- Diuréthane HMDI d'alcool C16-C18 oxyéthyléné (60 OE) et oxypropyléné vendu sous le nom DAPRAL T212 par la société AKZO	0,260 g
	- Agent de pH	1,0 g MA
	- Eau déminéralisée	qs pH 6,5
45		qsp 100 g

Cette composition tinctoriale prête à l'emploi a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes à 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

On obtient des mèches de cheveux teintes en gris bleuté.

- 5 Dans cet exemple, 1,8 g de laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg peut être remplacé par 1g de laccase issue de *Pyricularia Orizae* à 100 unités/mg vendue par la société I.C.N.

### **EXEMPLE 2 :**

### **Composition de teinture**

10

On a préparé la composition tinctoriale prête à l'emploi suivante (teneurs en grammes) :

- |    |  |           |
|----|--|-----------|
| 15 | - Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités/mg<br>vendue par la société SIGMA  | 1,8 g     |
|    | - Alkyl (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de<br>matière active (M.A.) vendu sous la dénomination<br>ORAMIX CG110 par la société SEPPIC | 8,0 g     |
|    | - Paraphénylènediamine   | 0,254 g   |
| 20 | - Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol  | 0,260 g   |
|    | - Acide polyacrylique réticulé vendu sous le nom<br>CARBOPOL 954 par la société GOODRICH   | 0,6 g MA  |
|    | - Ethanol  | 20,0 g    |
|    | - Agent de pH  | qs pH 6,5 |
| 25 | - Eau déminéralisée  | qsp 100 g |

Cette composition tinctoriale prête à l'emploi a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes à 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

30

On obtient des mèches de cheveux teintes en gris bleuté.

- 35 Dans cet exemple, 1,8 g de laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg peut être remplacé par 1g de laccase issue de *Pyricularia Orizae* à 100 unités/mg vendue par la société I.C.N.

## REVENDICATIONS

5

1. Composition prête à l'emploi pour la teinture par oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques :

10

(a) au moins une enzyme du type laccase

(b) au moins un polymère épaississant choisi dans le groupe constitué par :

15

(i) les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile ;

(ii) les polymères amphiphiles anioniques comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif à chaîne grasse ;

(iii) les homopolymères d'acide acrylique réticulés ;

20

(iv) les homopolymères réticulés d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique et leurs copolymères réticulés d'acrylamide partiellement ou totalement neutralisés ;

(v) les homopolymères d'acrylate d'ammonium ou les copolymères d'acrylate d'ammonium et d'acrylamide ;

25

(vi) les homopolymères de diméthylaminoéthyl-méthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle ou les copolymères de diméthylamino-éthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle et d'acrylamide ;

(vii) les gommes de guar non-ioniques ;

(viii) les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglycane ou de xanthane ;

30

(ix) les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabiques, gommes Ghatti, gommes Karaya et Tragacanthé ;

(x) les hydroxypropyl ou carboxyméthyl celluloses ;

(xi) les pectines ;

(xii) les alginates ;

35

(c) au moins un colorant d'oxydation.

40

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, microbienne ou obtenues par biotechnologie.

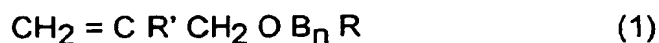
45

3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, où les laccases sont choisies parmi celles produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne.

4. Composition selon la revendication 3, où les laccases sont choisies parmi celles que l'on retrouve dans les extraits des Anacardiacees ou des Podocarpacees , de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de

*Coffea* sp. , de *Daucus carota*, de *Vinca minor*, *Persea americana*, *Catharethus roseus*, *Musa* sp., *Malus pumila*, *Ginkgo biloba*, *Monotropa hypopithys* (sucepin).

5. Composition selon la revendication 2, où les laccases sont choisies parmi  
5 celles issues de *Pyricularia Orizae*, de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola*, de *Rhus vernicifera*, de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani* ainsi que leurs variantes.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par  
10 le fait que la ou les laccases sont présentes dans des quantités allant de 0,5 à 200 Lacu pour 100 g de composition.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
15 caractérisée par le fait que les polymères amphiphiles non-ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile sont choisis dans le groupe constitué par les celluloses non-ioniques modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse, les uréthanes polyéthers comportant au moins une chaîne grasse, les copolymères de vinyl  
20 pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse, les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et de monomères amphiphil s comportant au moins une chaîne grasse, les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse.  
25
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, où le motif hydrophile du polymère amphiphile anionique est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le motif hydrophile est constitué par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs  
30 mélanges.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 8 à 9, caractérisée par le fait que le motif éther d'allyle à chaîne grasse du polymère amphiphile anionique correspond au monomère de formule (1) suivante :



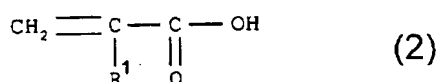
- 40 dans laquelle R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyl, aryl, alkylaryl, cycloalkyl, comprenant de 8 à 30 atomes de carbone.
- 45 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 8 à 10, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est formé par polymérisation en émulsion de 20 à 60% en poids d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique, de 5 à 60% en poids de (méth)acrylates d'alkyls inférieurs, de 2 à

50% en poids d'éther d'allyl à chaîne grasse de formule (I), et de 0 à 1% en poids d'un agent réticulant.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 8 à 11, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est un polymère réticulé comprenant 40% en poids d'acide méthacrylique, 50% en poids d'acrylate d'éthyle, 10% en poids de polyéthylèneglycol (10 OE) éther d'alcool stéarylique (Steareth 10).

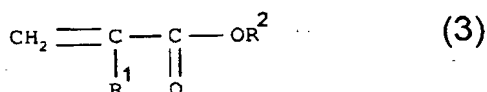
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique comporte au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester d'alkyl (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) d'acide carboxylique insaturé.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le motif hydrophile correspond au monomère de formule (2) suivante :



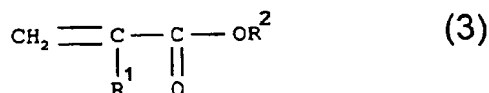
dans laquelle R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, caractérisée par le fait que le motif hydrophobe est un ester correspondant au monomère de formule (3) suivante :



dans laquelle R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> désignant un radical alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait que le polymère amphiphile anionique est un polymère formé à partir d'un mélange de monomères comprenant essentiellement de l'acide acrylique, un ester de formule (3) suivante :



dans laquelle R<sup>1</sup> désigne H ou CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> désignant un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et, un agent réticulant.



17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que la gomme de guar non-ionique est modifiée par des groupements hydroxylakyle en C1-C6.
- 5 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que la gomme de guar non-ionique présente un taux d'hydroxyalkylation variant entre 0,4 et 1,2.
- 10 19. Composition selon l'une quelconques des revendications 1 à 18, selon laquelle les polymères épaississants sont utilisés en une quantité variant d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 15 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation sont des bases d'oxydation choisies parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 20 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation sont des coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.
- 30 23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 35 24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
- 40 25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.
- 45 26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que les solvants organiques peuvent être présents dans des proportions de préférence allant 1 à 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition, et encore plus préférentiellement allant de 5 à 30 % en poids environ.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisée par le fait que le pH varie de 4 à 11 environ, et de préférence de 6 à 9 environ.

5 29. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un adjuvant cosmétique utilisé classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux choisi dans le groupe constitué par des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-  
10 ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères différents de ceux définis dans les revendications précédentes, des agents épaississants différents de ceux définis dans les revendications précédentes, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

15 30. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 29, pendant un  
20 temps suffisant pour développer la coloration désirée.

31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins  
25 un colorant d'oxydation tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour les fibres kératiniques, au moins une enzyme du type laccase telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur  
30 les fibres kératiniques ; la composition (A) ou la composition (B) contenant le polymère épaississant tel que défini dans les revendications précédentes.

32. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que  
35 définie dans la revendication 31 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 31.

2773472

# RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

FA 555560  
FR 9800249

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,Y	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 * le document en entier *	1-32
Y	US 4 904 275 A (GROLLIER JEAN F) 27 février 1990 * le document en entier *	1-32
D,A	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 * le document en entier *	1-32
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
19 novembre 1998		Sierra Gonzalez, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

